

Cyclo-carbonate-contg. ester(s) - by reaction of corresp. cyclo-carbonate-alcohol(s) with mono- or di-carboxylic acids in the presence of acid catalyst and solvent

Patent Number: DE3937116
Publication date: 1991-05-08
Inventor(s): LACHOWICZ ARTUR DR (DE); GRAHE GERWALD F DR (DE)
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEMICALS (JP)
Requested Patent: ☐ DE3937116
Application Number: DE19893937116 19891103
Priority Number(s): DE19893937116 19891103
IPC Classification: C07D317/36
EC Classification: C07D317/36
Equivalents:

Abstract

Esters-contg. cyclic carbonate gps., of formula $R1COOR$ and $ROOC-Y-COOR$ (IA/IB), are produced by reaction of carboxylic acids $R1COOH$ (IIA) and $HOOC-Y-COOH$ (IB) with the corresp. alcohol ROH (III) at elevated temp. in a solvent or solvent mixt., in the presence of an acid catalyst. In (IV) R = a gp. of formula (IV) (with $R2 = H$ or a substd. or unsubstd. Me gp.; X = divalent (cyclo)aliphatic, aromatic, araliphatic or ether-contg., substd. or unsubstd. 1-20C hydrocarbylene); $R1 = H$, 1-20C satd. or unsatd., linear, branched or cyclic, aromatic or araliphatic substd. or unsubstd. hydrocarbyl, or a 1-20C ether residue with up to 3 O atoms; $Y = 1-20C$ aliphatic hydrocarbylene.

USE/ADVANTAGE - (IA/IB) have various possible applications in the chemical and pharmaceutical industries, esp. in the prodn. of polyurethanes. The invention provides a simple, low-cost process for the prodn. of these esters from a wide range of readily available acids; reaction times are shorter and yields are higher than in prior-art processes.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

DE 3937116 (1)
C07D317/36-

-1- * -C07D317/36

71 Anmelder:

Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:

Maikowski, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 1000
Berlin

12 Offenlegungsschrift
10 DE 3937 116 A 1

21 Aktenzeichen: P 39 37 116.6
22 Anmeldetag: 3. 11. 89
43 Offenlegungstag: 8. 5. 91

51 Int. Cl. 5:
C07 D 317/36
// (C07D 407/12,
317:36,
317:36) C08G 18/34

DE 3937 116 A 1

72 Erfinder:

Lachowicz, Artur, Dr.; Grahe, Gerwald F., Dr., 1000
Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cyclo-
carbonathaltiger Ester aus cyclocarbonathaltigen Alkoholen
und den entsprechenden freien Carbonsäuren. Die Reaktion
der Edukte erfolgt ohne Zersetzungsreaktion des Cyclocar-
bonatringes.

DE 3937 116 A 1

Beschreibung

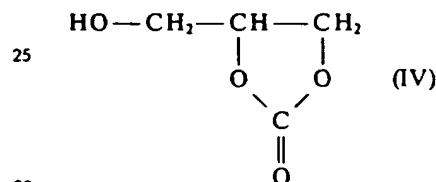
Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester durch Umsetzung cyclocarbonathaltiger Alkohole mit Carbonsäuren.

Es ist bekannt, daß durch Umsetzung epoxidhaltiger Ester mit Kohlendioxid cyclocarbonathaltige Ester erhalten werden können. Entsprechende Verfahren werden in der DE-OS 35 29 263 und der DE-OS 36 00 602 beschrieben. Analoge Methoden zur Herstellung cyclischer Carbonate aus Epoxiden beschreiben weiter G. Róckicki und Mitarbeiter in einer Reihe von Publikationen (Monatshefte für Chemie 115 (1984) 203 bis 214; Angewandte Makromolekulare Chemie 148 (1987) 53 bis 66; Polimery 32 (1989) 141 bis 147).

Die Verfahren zur Anlagerung von Kohlendioxid arbeiten in der Regel unter erhöhtem Druck und es ist notwendig, die epoxidhaltigen Ester in sehr reiner Qualität einzusetzen. Jedoch können diese Ausgangsverbindungen bisher in den wenigsten Fällen in ausreichenden Mengen mit der erforderlichen Reinheit großtechnisch hergestellt werden, um als Edukte zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester eingesetzt zu werden.

Es ist darüber hinaus bekannt, daß durch Umsetzung vicinaler Halogenhydrine mit Alkalimetallbicarbonaten Cyclocarbonatverbindungen — darunter auch cyclocarbonathaltige Ester — in hohen Ausbeuten erhalten werden können. Das entsprechende Verfahren wird in der DE-OS 37 23 782 beschrieben. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß spezielle Lösungsmittel verwendet werden müssen, die einerseits teuer und andererseits schwierig wieder zu entfernen sind. Auch die bei diesem Verfahren als Ausgangsverbindungen einzusetzenden Halogenhydrine sind großtechnisch nur in wenigen Fällen zufriedenstellend herstellbar.

Es ist weiter bekannt, daß zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester cyclocarbonathaltige Alkohole, beispielsweise Glycerincyclocarbonat, (IV), eingesetzt werden kann.



Die primäre Alkoholfunktion des Glycerincyclocarbonats wird dabei in Umesterungsprozessen zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise werden insbesondere cyclocarbonathaltige Ester ungesättigter Säuren hergestellt (US-PS 29 79 514, US-PS 29 67 173).

Auch die Umsetzung von Glycerincyclocarbonat (IV) mit Anhydriden ungesättigter Carbonsäuren wurde untersucht. G. F. D'Alelio und T. Huemmer beschreiben im Journal of Polymer Science, Part A—1, 5 (1967) 307—321, Versuche zur Synthese cyclocarbonathaltiger Ester aus IV und Säureanhydriden. Ähnliche Verfahren werden im US-Patent 32 25 063 und im GB-Patent 10 49 642 beschrieben.

Zur Erzielung befriedigender Ausbeuten ist es bei diesen Verfahren notwendig, die Reaktion über sehr lange Zeit bei erhöhter Temperatur ablaufen zu lassen; beispielsweise 36 bis 48 Stunden bei 60° bis 80°C. Unter diesen drastischen Bedingungen werden eine Vielzahl von Nebenreaktionen beobachtet, so z. B. die Polymerisation von Acryl- bzw. Methacrylsäurederivaten und die Bildung substituierter Ethylenglykoldiester (Informationsschrift "Alkylencarbonate" der Firma HÜLS AG, 1985) oder Polyester (GB-PS 7 78 410).

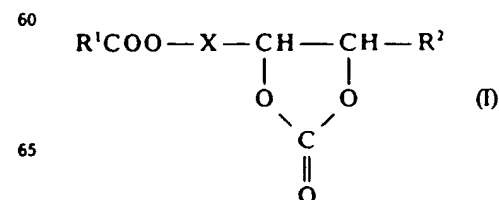
Ein deutlich verbessertes Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester aus Glycerincyclocarbonat IV und Carbonsäureanhydriden beschreibt die DE-OS 38 04 820. Der Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß Carbonsäureanhydride als Edukte verwendet werden müssen. Diese Anhydride sind wieder nur in wenigen Fällen großtechnisch in der erforderlichen Reinheit erhältlich und haben den weiteren Nachteil, daß sie in der Regel teurer als die entsprechenden Carbonsäuren sind.

Aus dem Stand der Technik ergibt sich somit, daß der bisher bekannten Verfahren keine einfachen und kostengünstigen Herstellungen cyclocarbonathaltiger Ester im großtechnischen Maßstab gestatten. Vielmehr muß man zu aufwendigen Verfahrensführungen zurückgreifen (z. B. Arbeiten unter Druck; Anwendung aufwendiger Reinigungsschritte zur Lösungsmittelentfernung), in denen darüber hinaus in der Regel teure und nur mengenmäßig begrenzt verfügbare Edukte verwendet (z. B. Epoxyester und Carbonsäureanhydride) und die gewünschten Produkte nur in niedrigen Ausbeuten hergestellt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erstellung cyclocarbonathaltiger Ester durch Umsetzung cyclocarbonathaltiger Alkohole mit Carbonsäuren bei einfacher Verfahrensführung zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch die technische Lehre der Ansprüche 1 und 2 gelöst.

Erfindungsgemäß werden die cyclocarbonathaltigen Ester der allgemeinen Formel I



worin

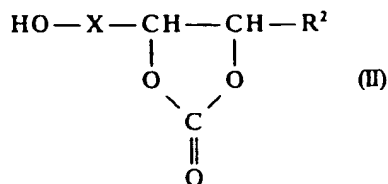
R¹ ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigt-kettigen oder cyclischen, aromatischen oder arylaliphatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Etherrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Sauerstoffatomen,

R² ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe

und

X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten,

durch Umsetzung bei erhöhten Temperaturen cyclocarbonathaltiger Alkohole der allgemeinen Formel II,



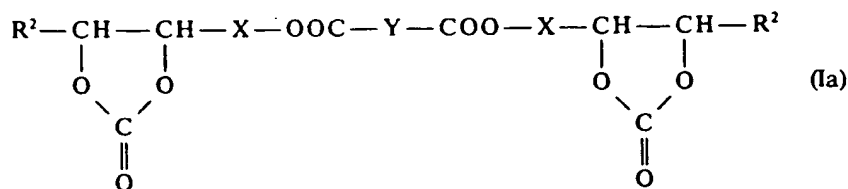
mit einer Carbonsäure der allgemeinen Formel III,



wobei R¹, R² und X die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben,

und

die cyclocarbonathaltigen Ester der allgemeinen Formel Ia,

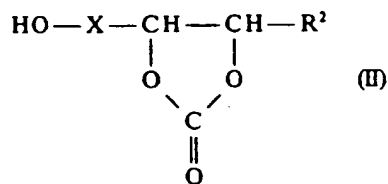


worin

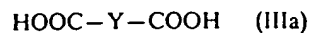
R² ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe,

X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

Y einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, durch Umsetzung bei erhöhter Temperatur cyclocarbonathaltiger Alkohole der allgemeinen Formel II



mit einer Dicarbonsäure der allgemeinen Formel IIIa,



wobei R², X und Y die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, erhalten.

In Anbetracht des Standes der Technik muß es daher als überraschend bezeichnet werden, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester in hohen Ausbeuten bei gleichzeitig kurzen Reaktionszeiten gestattet. Die Synthese cyclocarbonathaltiger Ester nach der vorliegenden Erfindung ist nach ca. 4 bis 6 Stunden abgeschlossen, während die bekannten Verfahren ca. 10fach längere Reaktionszeiten beanspruchen (US-PS 32 25 065, GB-PS 10 49 642). Es ist darüber hinaus äußerst überraschend, daß auch bei erhöhten Prozeßtemperaturen — im Gegensatz zu bekannten Verfahren (GB-PS 7 78 410, GB-PS 10 49 642) — keine nennenswerte Reaktion zwischen dem Cyclocarbonatring und der Carboxylgruppe unter Freisetzung von Kohlendioxid zu beobachten ist. Andere Nebenreaktionen treten ebenfalls nicht in Erscheinung.

Das erfindungsgemäße Verfahren bedeutet daher einen erheblichen Vorteil gegenüber den bekannten Verfahren, insbesondere deswegen, weil mit den Carbonsäuren eine breite, sehr vielfältige Gruppe großtechnisch zugänglicher und preiswerter Ausgangsverbindungen zur Verfügung steht.

Als Reste R¹ sind beispielsweise gut geeignet Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Phenyl-, Benzyl-, Methoxymethyl-, Chlormethyl-, 4-Chlorphenyl-, 3-Chlorphenyl-, 2-Chlorphenyl-, 1-Methyl-vinyl-, Allyl-, 2-Carbonsäureethyl-, 2-Carbonsäurevinyl- und 2-Phenylethylreste.

Die Reste R² können neben einem Wasserstoffatom eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe bedeuten. Als vorteilhafte Substituenten der Methylgruppe finden Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy- oder aromatische Reste Anwendung.

Als Rest X sind gut geeignet Methylen-, 1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen- oder 1,4-Butylenreste. Aber auch Reste, die beispielsweise Ether-, Ester- oder Urethangruppen enthalten, sind besonders gut geeignet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Carbonsäure der allgemeinen Formel III kann eine sehr vielfältige Struktur aufweisen. Es kann sich dabei um eine gesättigte aliphatische Carbonsäure (z. B. Ameisen-, Essig-, Propion- oder Isobuttersäure), aromatische Säure (z. B. Benzoesäure) oder solche, die im Rest R¹ verschiedene Substituenten aufweisen (z. B. Chloressig-, Methoxyessig-, Phenylessig- oder Chlorbenzoesäure), handeln. Eine weitere Gruppe von Carbonsäuren der allgemeinen Formel III, die erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, bilden ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, wie beispielsweise Acryl-, Methacryl-, Croton- oder Zimtsäure.

Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel Ia lassen sich polybasische gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren der allgemeinen Formel IIIa vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen. Als besonders gut geeignet sind Malein-, Bernstein-, Itacon-, Malon-, Adipin-, Sebacin- und Phthalsäure zu nennen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man Verbindungen der allgemeinen Formel Ia, bei denen Y die Bedeutung von Methylen bis 1,20-Eicosanen beinhaltet. Besonders geeignet als Reste Y sind 1,4-Butylen bis 1,8-Oktylen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösungsmittels oder eines Lösungsmittelgemisches durchgeführt. Als Lösungsmittel sind aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, die ggf. mit Halogen substituiert sein können, geeignet. Aber auch ester-, ether-, carbonsäureamid-, sulfon- oder sulfoxidgruppenhaltige Lösungsmittel sind für die Reaktion anwendbar. Als besonders geeignet sind Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbzozol, Dichlorbzozol, Brombenzol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäurebutylester, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dimethoxyethan, Cyclohexan und Tetrahydrofuran zu nennen. Aber auch Lösungsmittelgemische, bestehend aus zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Für die Reaktionsdurchführung ist es nötig, daß die Reaktionspartner der allgemeinen Formel II und III sowie II und IIIa im Molverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere von 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Veresterung wird durch Zusatz saurer Katalysatoren beispielsweise durch Protonensäuren (z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chlorwasserstoff), Sulfonsäuren (z. B. p-Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure) oder saure Ionenaustauscher beschleunigt.

Zur Erzielung hoher Ausbeuten cyclocarbonathaltiger Ester der allgemeinen Formel I und Ia ist es notwendig, das während der Veresterung entstehende Reaktionswasser aus dem Reaktionssystem zu entfernen. Dies kann auf unterschiedliche Weise durchgeführt werden, beispielsweise durch kontinuierliche Entfernung des Wassers mittels azeotroper Destillation mit einem geeigneten Schleppmittel, wie Chloroform, Benzol, Cyclohexan, Toluol oder Xylol. Die Entfernung des Reaktionswassers kann aber auch durch direkte Destillation während der Reaktion, ggf. im Vakuum, erfolgen. Diese Verfahrensweise findet bevorzugte Anwendung beim Einsatz höher-siedender Lösungsmittel, wie z. B. o-Dichlorbenzol.

Zur Entfernung des Reaktionswassers bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können aber auch Molsiebe oder wasserentziehende Mittel, wie beispielsweise Orthocarbonsäureester, Acetonacetale oder Carbodiimide Anwendung finden.

Die Veresterungen der cyclocarbonathaltigen Alkohole mit den Carbonsäuren gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bei Temperaturen von 40° bis 150° C, vorteilhaft von 60° bis 130° C, vorzugsweise von 80° bis 120° C durchgeführt.

Die nach dem erfinderischen Verfahren erhaltenen cyclocarbonathaltigen Ester können in verschiedenen Bereichen der chemischen oder pharmazeutischen Industrie eingesetzt werden; besonders interessant ist die Verwendung zur Herstellung von Urethanen.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 200 g Essigsäure, 59 g Glycerincyclocarbonat, 200 g Tetrachlorkohlenstoff und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird vier Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser kontinuierlich azeotrop über einen Wasserabscheider entfernt wird. Nachdem sich kein Wasser mehr abscheidet, wird das Gemisch mit verdünnter wässriger Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen, die organische Phase abgetrennt und destilliert. Nach einem Vorlauf aus Lösungsmittel destilliert Glycerincyclocarbonatacetat (4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methyl-acetat) als farblose Flüssigkeit; K_p: 106° bis 108° C/0,01 mbar.

Ausbeute: 66,2 g = 83% der Theorie

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 74 g Propionsäure, 59 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Toluol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure

wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht.

Das 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylpropionat (Glycerincyclocarbonatpropionat) destilliert als klare, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit bei 125° bis 126°C/0,01 mbar.

Ausbeute: 65,8 g = 75,5% der Theorie.

5

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 44 g Isobuttersäure, 98 g Glycerincyclocarbonat, 200 g Toluol und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Das 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylisobutytrat destilliert als klare, farblose Flüssigkeit bei 132° bis 135°C/0,01 mbar.

10

Ausbeute: 64,1 g = 68% der Theorie

Beispiel 4

15

Ein Gemisch aus 150 g Essigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 200 g Dichlormethan und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird acht Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Reaktionswasser azeotrop über einen Wasserabscheider entfernt; es bilden sich 2,5 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und die organische Phase im Vakuum destilliert. Das Glycerincyclocarbonataacetat siedet bei 105° bis 106°C/0,01 mbar.

20

Ausbeute: 20,5 g = ca. 50,5% der Theorie

Beispiel 5

25

Ein Gemisch aus 90 g Propionsäure, 59 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Heptan und 0,5 g konz. Schwefelsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht.

Das Glycerincyclocarbonatpropionat siedet bei 121° bis 124°C/0,01 mbar.

30

Ausbeute: 67 g = ca. 77% der Theorie

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 80 g Essigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Chloroform und 2 ml einer 1-molaren Lösung vom wasserfreien Chlorwasserstoff in Diethylether wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Das Glycerincyclocarbonataacetat siedet bei 107° bis 108°C/0,01 mbar.

35

Ausbeute: 24 g = ca. 59% der Theorie.

Beispiel 7

40

Ein Gemisch aus 80 g Essigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Chloroform und 1 g einer 85%igen wässrigen Phosphorsäure-Lösung wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebraucht. Das Glycerincyclocarbonataacetat siedet bei 105° bis 107°C/0,01 mbar.

45

Ausbeute: 31,5 g = ca. 77,5% der Theorie

Beispiel 8

50

Ein Gemisch aus 31,6 g Methoxyessigsäure, 29,5 g Glycerincyclocarbonat, 120 g Toluol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Während der Reaktion scheiden sich ca. 3,8 ml Wasser ab. Der Katalysator wird mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert, das Reaktionsgemisch filtriert und anschließend im Vakuum destilliert.

Das Glycerincyclocarbonatmethoxyacetat siedet bei 142° bis 145°C/0,01 mbar.

55

Ausbeute: 38 g = 80% der Theorie.

Beispiel 9

60

Ein Gemisch aus 50 g Chloressigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Chloroform und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird acht Stunden analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Dabei scheiden sich ca. 3,6 ml Wasser ab. Der Katalysator wird mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach Filtration wird die Reaktionslösung eingengt und dann im Vakuum destilliert.

Das Glycerincyclocarbonatchloracetat siedet als gelbliche Flüssigkeit bei 146° bis 148°C/0,01 mbar.

65

Ausbeute: 36 g = 73% der Theorie

Beispiel 10

Ein Gemisch aus 47,6 g Phenylelessigsäure, 60 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Toluol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht, wobei sich 3,1 ml Wasser abscheiden. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Die verbleibende hellgelbe, etwas viskose Flüssigkeit besteht praktisch aus Glycerincyclocarbonatphenylacetat.

Ausbeute: 57 g = 69% der Theorie

Beispiel 11

Ein Gemisch aus 32 g Cyclohexancarbonsäure, 50 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Toluol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht, wobei sich 1,8 ml Wasser abscheiden. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und die organische Phase im Vakuum eingengt (100°C/0,01 mbar).

Die verbleibende hellgelbe, etwas viskose Flüssigkeit besteht praktisch aus Glycerincyclocarbonatcyclohexanoat.

Ausbeute: 16 g = 28% der Theorie

Beispiel 12

Ein Gemisch aus 31 g Benzoesäure, 50 g Glycerincyclocarbonat, 120 g Toluol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht.

Das Glycerincyclocarbonatbenzoat wird im Vakuum bei 179° bis 183°C/0,001 mbar destilliert; hellgelbe, viskose Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur zur farblosen Masse erstarrt.

Ausbeute: 145 g = ca. 25,5% der Theorie

Beispiel 13

Ein Gemisch aus 31 g Benzoesäure, 50 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Xylol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht.

Das Glycerincyclocarbonatbenzoat destilliert bei 175° bis 180°C/0,001 mbar als hellgelbe viskose Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur zur farblosen Masse erstarrt.

Ausbeute: 21 g = 37% der Theorie

Beispiel 14

Ein Gemisch aus 40 g p-Chlorbenzoesäure, 60 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Toluol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Während der Reaktion scheiden sich ca. 1,7 ml Wasser ab. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und die organische Phase anschließend im Vakuum eingengt (100°C/0,01 mbar).

Das verbleibende, bei Raumtemperatur leicht kristallisierende Rohprodukt besteht praktisch aus Glycerincyclocarbonat-p-chlorbenzoat.

Ausbeute: 22,5 g = ca. 34% der Theorie

Beispiel 15

Ein Gemisch aus 260 g Methacrylsäure, 118 g Glycerincyclocarbonat, 200 g Chloroform, 1 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 während sechs Stunden zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden hierbei ca. 16,5 ml Wasser abgetrennt. Nach Waschen mit Natriumbicarbonat-Lösung wird die organische Phase im Vakuum eingengt (100°C/0,01 mbar). Das rohe 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylmethacrylat wird dann mittels Kurzwegdestillation im Vakuum gereinigt (Verdampfer Temperatur: 90°C bei 0,01 mbar).

Die reine Substanz fällt als klare, farblose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 152,5 g = ca. 82% der Theorie

Beispiel 16

Ein Gemisch aus 22 g Crotonsäure, 45 g Glycerincyclocarbonat, 50 g Toluol, 1 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden während der Reaktion ca. 3 ml Wasser abgetrennt. Nach Waschen mit Natriumbicarbonat-Lösung wird die organische Phase im Vakuum eingengt (100°C/0,01 mbar). Das rohe 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylcrotonat wird dann im Vakuum destilliert.

Das Glycerincyclocarbonatcrotonat geht bei 135° bis 138°C/0,01 mbar als klare, farblose Flüssigkeit über.

Die Ausbeute: 31 g = ca. 65% der Theorie

Beispiel 17

Ein Gemisch aus 60 g Essigsäure, 26,5 g 4-(2-Hydroxyethyl)-1,3-dioxolan-2-on, 100 g Chloroform und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden während der Reaktion ca. 2,6 ml Wasser abgetrennt. Der Katalysator wird dann mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach Filtration wird die Reaktionslösung eingeeengt und anschließend im Vakuum destilliert.

Das 2(4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl))-ethyl-acetat siedet bei 135° bis 138°C (0,001 mbar) als klare, farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 52 g = ca. 67,5% der Theorie

Beispiel 18

Ein Gemisch aus 60 g Essigsäure, 32 g 4-(4-Hydroxybutyl)-1,3-dioxolan-2-on, 100 g Chloroform und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden während der Reaktion ca. 2,4 ml Wasser abgetrennt. Der Katalysator wird mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert und nach Filtration die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt (100°C/0,01 mbar).

Das 4-(4'-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl))-butyl-acetat verbleibt als klare, gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 24,5 g = ca. 60,5% der Theorie

Beispiel 19

Ein Gemisch aus 29,3 g Adipinsäure, 58,5 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Dichlorethan und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird während sechs Stunden analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden dabei ca. 6,6 ml Wasser abgetrennt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Di-(glycerin-cyclocarbonat)-adipat als weiße, kristalline Substanz aus.

Rohausbeute: 59 g

Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert; F: 82° bis 83°C.

Ausbeute: 51 g = ca. 73,5% der Theorie

Beispiel 20

Ein Gemisch aus 40 g Sebacinsäure, 58,5 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Dichlorethan und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird während sechs Stunden analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden dabei ca. 7,1 ml Wasser abgetrennt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Di-(glycerincyclocarbonat)-sebacat als weiße, kristalline Substanz aus.

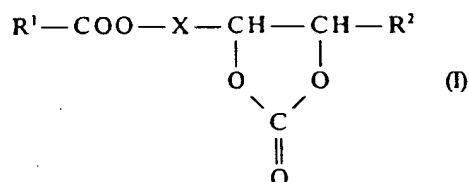
Rohausbeute: 70 g

Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert; F: 91° bis 92°C

Ausbeute: 63 g = 78,5% der Theorie

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester der allgemeinen Formel I,



worin

R¹ ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigt-kettigen oder cyclischen, aromatischen oder acrylaliphatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Etherrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Sauerstoffatomen,

R² ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe

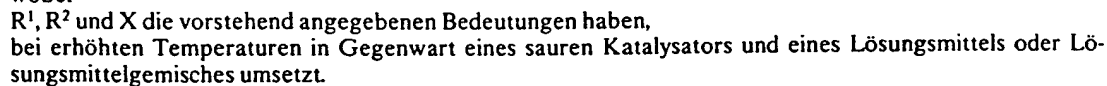
und

X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen,

5



15



20



R² ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe,
X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen,
substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen
und

3

4



5



•

1

1

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, daß man
die cyclocarbonathaltigen Alkohole der allgemeinen Formel II mit den Carbonsäuren der allgemeinen
Formeln III und IIIa im Molverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere von
1,5 : 1 bis 1 : 1,5 umsetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.